

57-155732, Sep. 25, 1971, DRY ETCHING; RYOUEI KABATA, H011-21\*302

=> d ab

57-155732

1.36: 1 of 1

ABSTRACT:

PURPOSE: To safely operate and to freely select selective ratio as well by a method wherein gas for plasma etching is formed by mixing vapor phase hexafluoro benzene with freon gas or oxygen gas.

CONSTITUTION: Hexafluorobenzene C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> easily permits to generate CF<sub>3</sub>·, CF<sub>2</sub>·, which etch a silicon oxide film. However, in the case of single gas only, the amount of the generation of the CF<sub>3</sub>·, CF<sub>2</sub>· becomes excessive. Therefore, mixing the hexafluoro benzene (C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>) with freon gas or oxygen is flowed into a chamber to control the amount of the generation. The mixing ratio of the hexafluoro benzene to freon gas or oxygen can be selected at any value in accordance with etching condition such as selective ratio. And as to etching for the silicon oxide film, the vicinity of the mixing ratio of about 1:1 is preferable and dilution is previously made by inactive gas such as argon, helium or the like.

=>

## ② 公開特許公報 (A)

昭57-155732

5Int. Cl.  
H 01 L 21/302

識別記号

府内整理番号  
7131-5F

43公開 昭和57年(1982)9月25日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ④ ドライエッティング方法

①特 願 昭56-41291

②出 願 昭56(1981)3月20日

③發明者 川端良平

出願人 シャープ株式会社

大阪市阿倍野区長池町22番22号

代理人 弁理士 福士愛彦

シャープ株式会社内

## 明細書

## 1. 発明の名称

ドライエッティング方法

## 2. 審査請求の範囲

1) 単結晶又は多結晶シリコン上に形成された絶縁膜をドライエッティングする方法において、気相のヘキサフロロベンゼン ( $C_6F_6$ )とフロンガス又は酸素ガスを所望の割合で混合してガスプラズマを形成し、絶縁膜をシリコンに対して選択的にエッティングすることを特徴とするドライエッティング方法。

2) 前記混合ガスは更にヘリウム又はアルゴンの不活性ガスで稀釈されてなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のドライエッティング方法。

3) 前記ヘキサフロロベンゼンとフロンガス又は酸素ガスとの混合比はモル比でほぼ1:1に混合されてなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のドライエッティング方法。

4) 前記絶縁膜はシリコン酸化膜であることを特

徴とする特許請求の範囲第1項記載のドライエッティング法。

## 3. 発明の詳細な説明

一本発明は、単結晶又は多結晶シリコン上に形成された絶縁膜をドライエッティングする方法に関するもので、特にシリコン基板上のシリコン酸化膜をガスプラズマでエッティングするためのエッティングガスの選択に関するものである。

近年半導体装置の微細化が進むにつれて、半導体装置の製造におけるエッティング工程は、従来の化学溶液を利用したウェットエッティングからプラズマ状態のガスやイオンビームを利用したドライエッティングに変りつつある。後者のドライエッティング方法によれば廃液処理などの公害問題を大きく懼れが少なく、また微細パターンの加工が可能になり、加えて均一なエッティング処理を施すことができるという利点があり、最近LSIの製造には不可欠の技術となつてゐる。

シリコン基板に形成されたシリコン酸化膜や電化膜をドライエッティングするために、従来から開

発されているドライエッティング方法のためのエッティングガスとして次のような2種類のガスが用いられている。

(I) 例えば  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$  のようなフロンガスに水素を混ぜさせたガス。

(II)  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$  等の単体ガス。

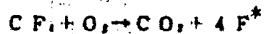
前者の(I)に示した混合ガスを利⽤する方法は、水素を含むガスの組成を変えることによつてエッティングの際の選択比 ( $\text{SiO}_2$  エッティング速度 /  $\text{Si}$  エッティング速度) を比較的広い範囲に亘つて変えることができるという利点がある反面、混合ガス中で水素が反応して  $\text{HF}$  を発生し、そのために製造装置を腐蝕させて耐久性を著しく低下させるという欠点があり、また水素ガスを抜うために危険性が高く慎重を取り扱い及び管理が要求されるという欠点があつた。また後者の(II)による単体ガスを利用する方法は、水素が含まれないため上記前者のような危険性はないが、一般に選択比が低くまたエッティングガスが一定であるため選択比を自由に変えることができない、という欠点があつた。

### (3)

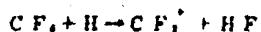
射する。

ここではまずこの種の  $\text{SiO}_2$  のドライエッティングの機構の概要を説明する。一般に上記反応装置のチャンバー 1 内にフロンガスを流入してプロセマを発生させると、活性なフッ素  $\text{F}^*$  の他に  $\text{CF}_3^+$  や  $\text{CF}_2^{++}$  等の炭素原子を作つた反応性のイオンを発生する。このようにチャンバー内に発生したイオンの内活性なフッ素  $\text{F}^*$  はシリコン基板をエッティングし、 $\text{CF}_3^+$  はシリコン酸化膜を選択的にエッティングすると考えられている。

従来からシリコンをエッティングする目的のためには活性なフッ素  $\text{F}^*$  を多く発生させるために、 $(\text{CF}_4 + \text{O}_2)$  等の混合ガスを用い、次のような反応によつて  $\text{F}^*$  を発生させる



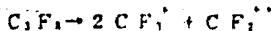
一方シリコン酸化膜をエッティングするためには、 $\text{CF}_3^+$  を発生させ易くするために  $(\text{CF}_4 + \text{H}_2)$  の混合ガスや  $\text{C}_2\text{F}_6$  が用いられ、次の反応式のように  $\text{F}^*$  の発生を抑えて  $\text{CF}_3^+$  を発生させる。



この発明は上記従来の(I)及び(II)のエッティングガスを利用したドライエッティングにおける欠点を除去し、安全に操作することができ且つ選択比を自由に調ぶことができ、特に高い選択比を比較的容易に得ることができるドライエッティング方法を提供するものである。この発明は気相のヘキサフルオロベンゼンにフロンガス又は酸素ガスを混合させたものをプラズマエッティング用のガスとするものである。次に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

第1図はドライエッティングのための反応装置を模式的に示す図で、真空チャンバー 1 の内部には平行平板型の電極 2, 2' が間隔を隔てて相反する関係に配置され、両電極 2, 2' の間に高周波電源回路 3 が接続されて、例えば 13.56MHz の高周波を発生させる。エッティングされるべき半導体基板 4 は上記電極 2, 2' 間に配置される。チャンバー 1 内には次に述べるエッティングのための混合ガスが導入され、電源が投入された状態で電極間に発生したプラズマを半導体基板表面に投

### (4)



处で上記のようなプラズマによつて発生した  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_2^{++}$  はシリコン酸化膜をエッティングするが、過剰に発生すると重合反応が起り、チフロン系のポリマーが形成される。生成されたポリマーのためにエッティング反応が停止するばかりでなく、チャンバー内壁を汚染させて其後の保守点検に非常に多くの手間を要するという欠点がある。

次に本発明に適用するヘキサフルオロベンゼン  $\text{C}_6\text{F}_6$  について説明する。このヘキサフルオロベンゼン  $\text{C}_6\text{F}_6$  の構造をもち、沸点が 80°C

以下の液体として入手される。このヘキサフルオロベンゼンは炭素原子の割合が多いことからシリコン酸化膜をエッティングする  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_2^{++}$  を比較的容易に発生させ得る。しかしヘキサフルオロベンゼン単体のガスのみでプラズマを発生させた場合には、 $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_2^{++}$  の発生量著しく過剰になつて上述のようにポリマーが形成されるための反応

が進行せず、実用化にはならなかつた。そこでヘキサフロロベンゼンから発生した  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_2^+$  のイオンを効果的に飛翔させて重合反応の発生を阻止させるため、本発明は  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_2^+$  の発生量を抑制するエッティングガス組成を選択する。即ちこの発明はヘキサフロロベンゼン ( $\text{C}_6\text{F}_6$ )にフロンガス又は酸素を混合したガスをチャンバー内に流入させる。ヘキサフロロベンゼンとフロンガス又は酸素との混合比は選択比等のエッティング条件に応じて任意の値に選ぶことができる。第2図はフロンガスと  $\text{CF}_3$  をヘキサフロロベンゼンに混合させたガスを流入した場合のガス混合割合(横軸) :  $(\text{C}_6\text{F}_6/\text{CF}_3 + \text{C}_6\text{F}_6)$  とエッティング速度(縦軸)との関係を示し、図中曲線Aはシリコン酸化膜の、曲線Bは多結晶シリコンにおけるエッティングガス混合比とエッティング速度の関係を示している。第3図の曲線Cは第2図の関係から更に選択比 ( $\text{SiO}_2/\text{多結晶Si}$ ) の関係を求めて示したものである。尚同図において上記プラズマエッティングにおけるエッティングガスは、ヘキサフロ

(7)

シリコン酸化膜のエッティングとしてはヘキサフロロベンゼンとフロンガスをほぼ 1:1 の混合割合の近傍が好ましい。

第2図及び第3図中破線で示した曲線 A', B' 及び C' はチャンバー内に流入されるガス圧をより高い 7.0mTorr に設定し、ガスの流入速度を 7.4 CC/min ( $\text{CF}_3 + \text{C}_6\text{F}_6$  が 14.7CC/min, Ar が 6.0CC/min) とした場合のエッティング速度及び選択比を示す。チャンバー内のガス圧を高くすることにより、ポリマーを生成してドライエッティングが不可能になる点がより低い混合比の側に寄つてくる。

上記実施例はヘキサフロロベンゼンにフロンガスとして  $\text{CF}_3$  を混合させたが、他のフロンガスを利用することもでき、またシリコン酸化膜に対して同じようなエッティング作用を及ぼす酸素を  $\text{CF}_3$  與のコントロールのためにヘキサフロロベンゼンに混合しても実施することができる。更にシリコン酸化膜のみならず、リンやボロンを添加した PSG, BSG をはじめシリコン上に形成

(8)

ベンゼンとフロンガスの合計容積が 8.4CC/min の流速で供給され、この 8.4CC/min の内で大々のガスが占める割合を変化させたものである。またチャンバー内内の圧力は 2.3mTorr に調節され、200W の高周波出力が印加されている。チャンバー内は上部へキサフロロベンゼンとフロンガスの混合ガスだけではなく、更にアルゴン、ヘリウム等の不活性ガスが 6CC/min の割合でエッティングガスを希釈するために同時に流入されている。上記不活性ガスは特に必要とするものではないが前述のようにエッティングガスを希釈することにより、高周波出力の整合性が良好になることが確かめられた。

第2図、第3図から明らかのようにヘキサフロロベンゼンとフロンガスの混合によるプラズマエッティングでは、シリコン酸化膜のエッティング速度がシリコンのエッティング速度に比べて著しく大きく、従つてその選択比も大きくとれる。選択比はガスの組成を変えることによつて 3 ~ 1.5 程度の値にまで広い範囲に亘つて調節することができる。

(9)

された窒化物に対しても同様のプラズマエッティングを行なうことができる。

またチャンバー内に流入される上記エッティングガスは、手めアルゴンやヘリウム等の不活性ガスによつて希釈してチャンバー内に供給することができ、前記実施例では 6.0CC/min 程度の不活性ガスによつてエッティングガスが希釈されている。希釈したエッティングガスを用いてプラズマを発生させることにより、高周波発生回路における整合性が著しく良好になることが確められた。

以上本発明によれば、ヘキサフロロベンゼンにフロンガス又は酸素を混入したガスをプラズマエッティングのためのガスとすることにより、化学的に安定で、安全・無公害な薬品を用いることができ、またドライエッティング時に高い選択比を容易に得ることができ、更にガスの混合比を変えることによつて選択比を広い範囲に亘つて変化させることができ、所望のエッティング工程に適切なエッティングを施すことができる。特にシリコン半導体基板上に形成された時間範囲としてのシリコ

ン酸化膜、PSGを、に微細にエッティングする  
ことができ、極めて微細なコンタクトホール等を  
も確実に作成することができる。

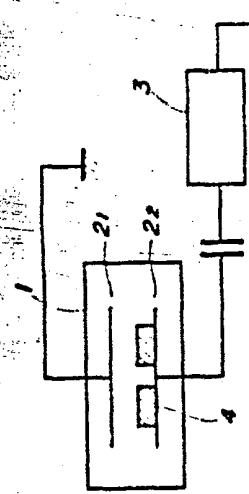
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はドライエッティング装置を示す概略構成  
図、第2図及び第3図は本発明によるドライエッ  
チング方法を説明するためのガス混合割合とエッ  
チング速度及び選択比の関係を示す図である。

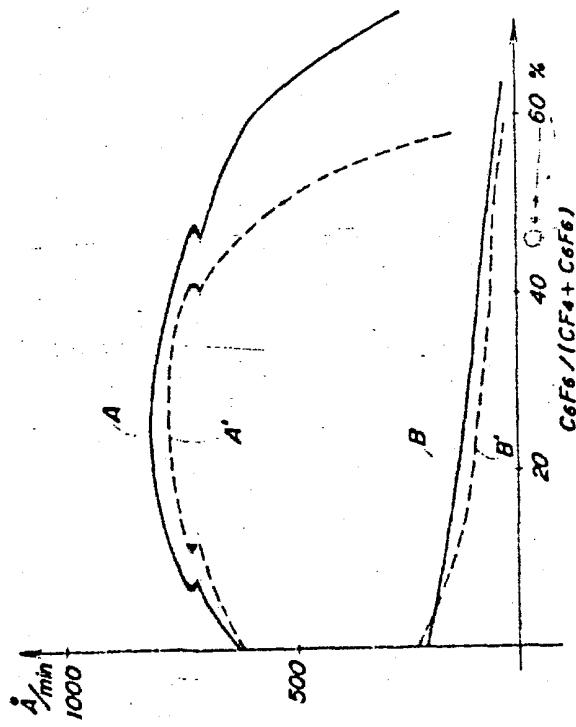
- A, A':シリコン酸化膜のエッチング速度
- B, B':ポリシリコンのエッチング速度
- C, C':選択比

代理人弁理士福士愛彦

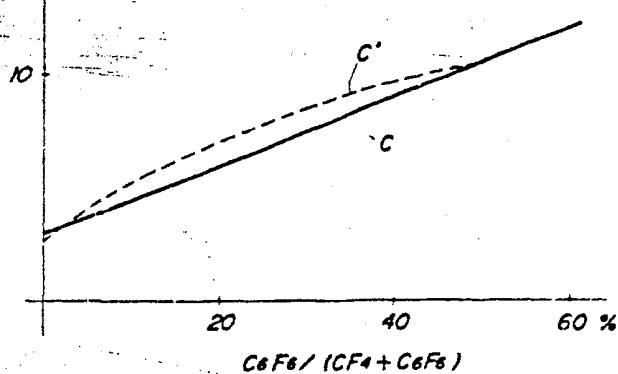
00



第1図



第2図

SiO<sub>2</sub>  
Poly Si

第3圖